

明 細 書

両末端官能性ポリオレフィン

5 技術分野

本発明は、新規な両末端官能性ポリオレフィンに関する。

背景技術

- 10 ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)などのポリオレフィンは、軽量かつ安価な上に、優れた物性と加工性を持つという特性を有する一方で、印刷性、塗装性、耐熱性、耐衝撃性などに代表される高機能性や、他の極性ポリマーとの相溶性を向上させるための機能付与という観点からは、ポリオレフィンの高い化学的安定性が逆に妨げとなる場合がある。このような欠点を補い、ポリオレフィンに機能性を持たせる方法が知られている。例えばラジカル重合法により
- 15 リオレフィンと酢酸ビニル、メタクリル酸エステルなどの極性モノマーを共重合する方法や、過酸化物の存在下にポリオレフィンに無水マレイン酸などの極性モノマーをグラフト化させる方法である。しかしながら、これらの方法では生成ポリマー中のオレフィン連鎖部分の構造を精密に制御することが一般に困難であり、その結果としてポリオレフィン本来の優れた物性が損なわれることがあった。
- 20 このようなポリマーの製造方法としてリビング重合を利用する方法が有効であることは一般に良く知られている。高度に制御されたリビング重合の場合は、ポリマーの成長末端が反応性を定量的に保持しているため、その反応性を利用して、直接、極性基含有モノマーと反応させることにより、効率良く末端位置に官能基を持つポリマーを製造出来ることが知られている。
- 25 しかし、オレフィン類をリビング重合で重合する場合においては、通常の場合では成長するポリマー鎖の連鎖移動反応が頻発するため、リビング重合でオレフィン重合体を製造することは非常に困難であった。これまでいくつか α -オレフィンをリビング重合した例が報告されているが、連鎖移動反応を制御するため、いずれの例においても極めて低温で重合が行われていた。また、その

重合活性も低い値であり、分子量も高々数万程度であった。更に、多くの場合で重合可能なモノマーは限られており、特に工業的に重要なエチレン系の(共)重合体やブロック共重合体の製造は困難であった。また α -オレフィンの規則性重合に関しても高い規則性を示すものはほとんど知られていなかった。

5 (例えば、「高分子」,1988, 47(2),74-77 等参照)

このような状況のもと本出願人は、既に新しいオレフィン重合用触媒としてサリチルアルジミン配位子を有する遷移金属化合物を開示し(特開平11-315109 号公報参照)、更に該遷移金属化合物を利用して新規な片末端ビニル基含有共重合体や新規な極性基含有ブロック共重合体を製造する方法を提案している(特開 2003-73412 号公報、特開 2003-40953 号公報参照)。しかし、前記二つの公開情報の中には、両末端に極性の官能基を持つポリマーやその製造方法については何ら開示されていない。

両方の末端に官能基をもつ直鎖状のポリオレフィンの製造方法としては、ポリマー分解法が知られている。例えば、適当な条件下でポリプロピレンを熱分解することにより、両末端にビニリデン基をもつポリプロピレンのオリゴマーが得られることが報告されている。(例えば、WO2002042340、Macromolecules, 28, 7973 (1995), Polymer Journal, 28, 817 (1996)等参照) 別の分解法としてポリブタジエンなどを官能基含有オレフィンの存在下、メタセシス触媒で分解し、両末端官能性ポリマーを合成する方法も知られている。(例えば
20 Macromolecules, 28, 1333 (1995)) しかしながらこのようなポリマー分解法では、官能基導入率を上げようとするとオリゴマー領域の分子量の低い生成物しか得られないという欠点があった。また、後者のメタセシス分解法では、立体規則性を持つポリオレフィンを合成することは不可能であった。

メタセシス触媒によるシクロオレフィンやジエンの重合 (ROMP、ADMET) を
25 官能基含有オレフィン存在下で行い、得られたポリマーを水添することにより、両末端官能性ポリオレフィンを合成することができる。(例えば、US2002111447, Macromolecules, 33, 6621 (2000)等参照) この方法では分子量が高い両末端官能性ポリオレフィンを合成できるが、やはり立体規則性ポリオレフィンを合成することは不可能である。

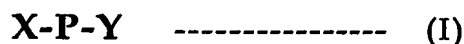
さらに、ポリマー分解法、メタセシス重合法いずれの場合でも、分子量分布 (M_w/M_n) は 2 前後となる上に、ポリマー連鎖を精密に制御する両末端官能性ブロック共重合体などを合成することは出来なかった。また両末端の官能基の種類が異なるヘテロテレケリック型の両末端官能性ポリオレフィン合成することも出来ないという欠点があった。

本出願人は、前記の問題点が解消された、種々な用途で有用な両末端官能性ポリマーを鋭意探索して本発明を完成するに至った。

発明の開示

すなわち本発明は、様々な用途で有用な、両末端位に極性官能基を持つポリオレフィンに関する。

本発明の両末端官能性ポリオレフィン(F)は、下記一般式(I)で表わされ、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) で求められる分子量分布 (M_w/M_n) が 1.0~1.5 である。



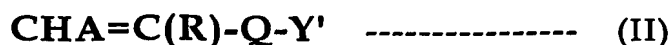
[上記式(I)において、X および Y は、酸素、硫黄、窒素、燐、およびハロゲンから選ばれる少なくとも 1 種類の元素を含有する基であり、X と Y は相互に同一でも異なってもよく、P は炭素原子及び水素原子のみから構成されるオレフィンを主成分とする重合鎖を示し、P の両末端にそれぞれ X と Y が結合している。]

重合鎖(P)の好ましい形態は、エチレンおよび炭素数 3~20 のオレフィンから選ばれる少なくとも 1 種のオレフィン単位から構成される重合鎖である。

また本発明は、特定の製造方法で製造された前記の両末端官能性ポリオレフィン(F)に関する。すなわち、本発明の両末端官能性ポリマーは、第 4~5 族遷移金属含有化合物(A)を含むオレフィン重合触媒の存在下で、下記の工程 1、工程 2 および工程 3 をこの順番で実施した後、必要に応じて工程 3 を実施することによって得られる両末端官能性ポリオレフィンを含むものである。

[工程 1] 下記一般式(II)で表わされる極性基含有オレフィン(C)を接触混合

する工程。



(上記式(II)中、Y'は酸素、硫黄、窒素、燐、ハロゲンのうち少なくとも1種類の元素を含有する基であり、Qは置換基を有していてもよいアルキレン基、カルボニル基、または2価の酸素であり、AおよびRは水素原子または置換基を有していてもよい炭化水素基を示す。AまたはRはQと互いに結合して環を形成していてもよい。)

[工程 2] エチレンおよび炭素数 3~20 のオレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィン(D)を n 回 (n は 1 以上の整数) 接触混合する工程。

(ただし、n が 2 以上の整数である場合は、各回で用いるオレフィン(D)の種類又は組成が異なる。)

[工程 3] 化学変換工程。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の両末端官能性ポリオレフィンおよび特定の製造方法で製造された両末端官能性ポリオレフィンを詳細に説明する。

両末端官能性ポリオレフィン

本発明の両末端官能性ポリオレフィン(F)は、下記一般式(I)で表わされる。



式(I)において、X は酸素、硫黄、窒素、燐、およびハロゲンから選ばれる少なくとも1種類の元素を含有する基、即ち極性官能基である。具体的には、オキシ基；ペルオキシ基；ヒドロキシ基；ヒドロペルオキシ基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基；フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリーロキシ基；フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基；アセトキシ基；カルボニル基；シリロキシ、ボリロキシ、アルミノキシなどの第 13,14 族元素と酸素が結合した基；アミノ基；メチルアミノ、N-ベンジルアミノ、N-シクロヘキシルアミノ、等の N-モノ置換アミノ基、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジシクロヘキシルアミノ、ジベンジルアミノ、ピペリジノ、モルホリノなどの N,N-ジ置換アルキルアミノ基；フ

エニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ、ジナフチルアミノ、メチルフェニルアミノなどのアリールアミノ基またはアルキルアリールアミノ基、;N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノ、N,N-ビス(トリエチルシリル)アミノ、N,N-ビス(t-ブチルジメチルシリル)アミノ等の N,N-ジシリル置換アミノ基;イミン、アミド、イミド、アンモニウム、ニトリル、スルホンアミドなどその他の窒素含有基、メチルスルフォネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、p-トルエンスルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、トリイソブチルベンゼンスルフォネート、p-クロルベンゼンスルフォネート、ペンタフルオロベンゼンスルフォネートなどのスルフォネート基;メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンジルスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基;アルキルチオ基;アリールチオ基;硫酸基;スルフィド基;ポリスルフィド基;チオラート基、燐を含む基としては、フェニルホスフィノ、メチルフォスフィノ、エチルホスフィノ、ジフェニルホスフィノ、ジメチルホスフィノ、ジエチルホスフィノ、メチルフェニルホスフィノ、ジベンジルホスフィノ基等のホスフィン類;ホスフィンオキシド類;ホスフィンスルフィド類、亜ホスフィン酸類、ハロゲンとしてはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素を例示することができる。Y は酸素、硫黄、窒素、燐、ハロゲンのうち少なくとも1種類の元素を含有する基である。Yとしては前記Xと同様な基を例示することができる。重合鎖Pは炭素原子及び水素原子のみから構成されるオレフィンを主成分とする重合鎖を示す。このようなオレフィン重合鎖としては、後述する製造方法の項において説明するように、エチレンおよび炭素数3~10の α -オレフィンから選ばれる少なくとも1種に由来する構成単位からなるポリオレフィン重合鎖が好ましい。

一般式(I)で表わされる本発明の両末端官能性ポリオレフィンの、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で求められる分子量分布(M_w/M_n)は、1.0~1.5の範囲にあり、好ましくは1.0~1.4の範囲にある。ただし、後述する製造法を採用して本発明の両末端官能性ポリオレフィンを製造(工程2における $n=1$)した場合、その分子量分布(M_w/M_n)は通常1.3以下となる。

本発明の両末端官能性ポリオレフィンにおいて、XとYが相互に同一であっ

て、炭素数 3～20 の α -オレフィン連鎖を含む場合は、該 α -オレフィン連鎖はシンジオタクテイシテイを示すという特徴を有する。 α -オレフィン連鎖がシンジオタクチックであることは各種のスペクトル分析によって同定可能である。以下、 α -オレフィンがプロピレンの場合を例にとりて、本発明の両末端官能性ポリオレフィンがシンジオタクチックであることを分析的知見から説明する。

ポリプロピレンの ^{13}C NMR スペクトルを測定し、側鎖のメチル基の領域 (19.5～21.7ppm) に着目する。トライアドのシンジオ規則性 [rr] は、この領域における rr トライアドに相当する複数のピーク (19.5～20.2 ppm) の積分値と他の mm や mr トライアドに相当するピーク (20.2～21.7 ppm) の積分値を、 $I(\text{rr}) / \{I(\text{rr}) + I(\text{mr}) + I(\text{mm})\}$ (I は ^{13}C NMR におけるそれぞれの連鎖の積分強度) に代入することによって求められる。規則性がない場合は、統計的にランダムな分布となるため、 $I(\text{rr}) : I(\text{mr}) : I(\text{mm}) = 1 : 2 : 1$ 、 $[\text{rr}] = 0.25$ に近い値となる。本発明の両末端官能性ポリプロピレンにおいては、 $[\text{rr}]$ は、0.25～1.0 の任意の値を触媒構造や他の重合条件によってコントロールすることが出来る。特に規則性が高い場合 ($[\text{rr}] > 0.80$) は、20.0～20.1 ppm に rrrr 連鎖に相当するシャープなピークが他の連鎖より生じるピークに比べて強い強度で現れるため、 $[\text{rrrr}]$ により、より精度の高いシンジオ規則性を評価することが出来る。エチレンとプロピレンとの共重合体においても、プロピレンの連鎖が存在する場合はシンジオ規則性が保持される。この場合、 $[\text{rr}]$ の値は、EPE および EPP の連鎖 (E, P はそれぞれポリマー中のエチレン、プロピレン単位を表す。) に由来するメチル基の重なりを補正した値から求めることが出来る。

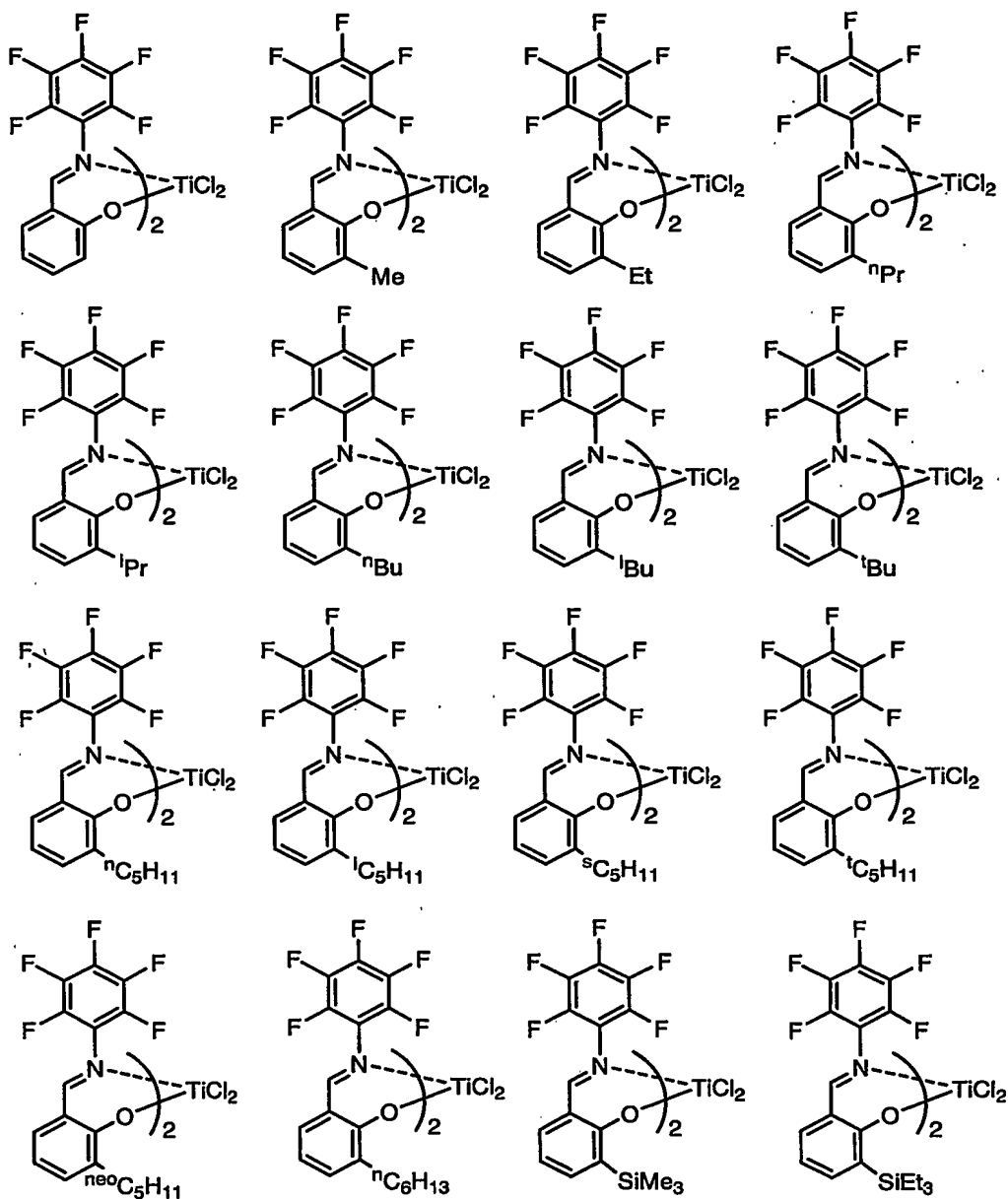
このような要件を満たす両末端官能性ポリオレフィン(F)の中では、X も Y も共に酸素含有基や窒素含有基であるものや、X が酸素含有基で Y が窒素含有基であるものが好ましい。

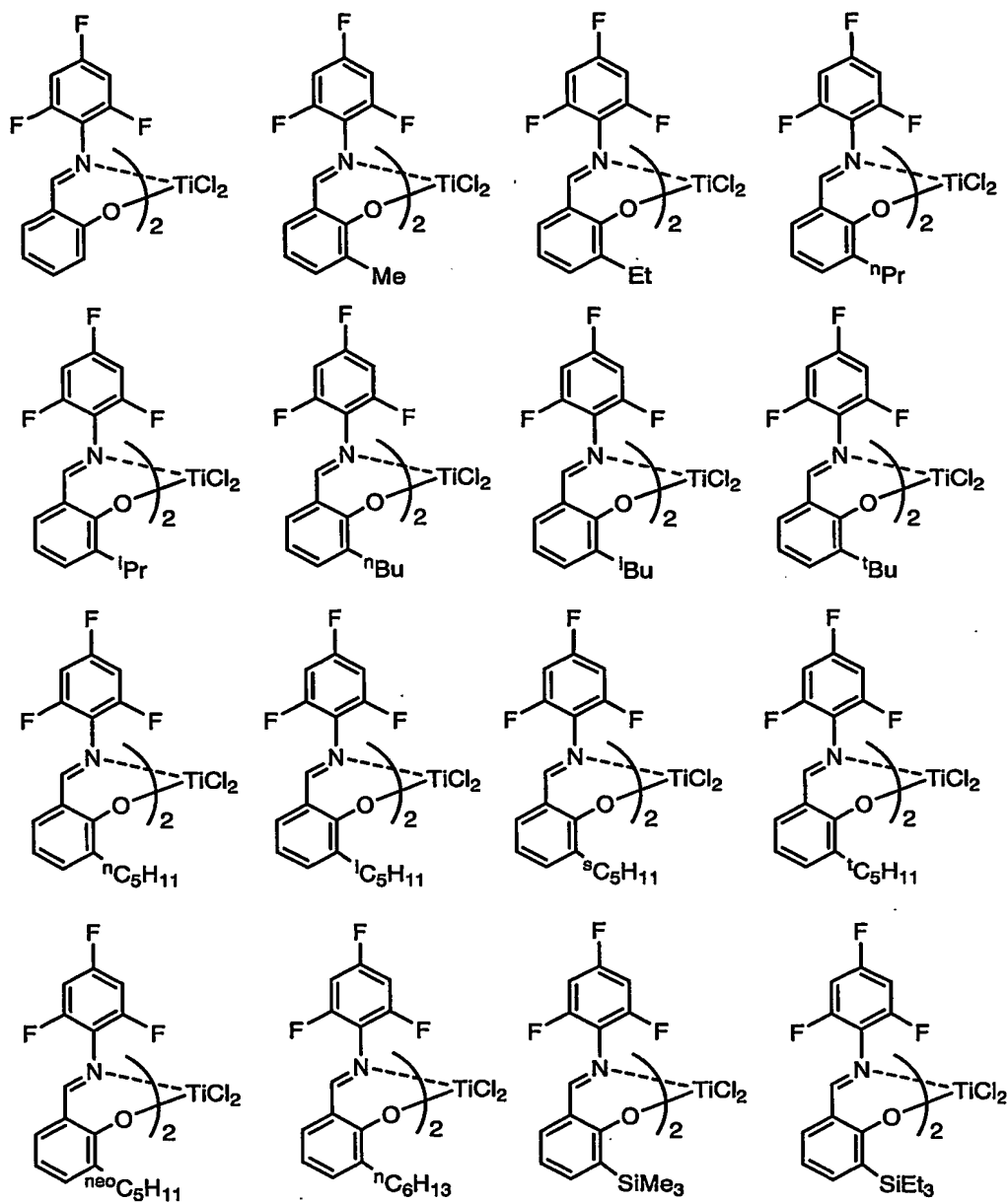
25 特定の製造方法で製造された両末端官能性ポリオレフィン

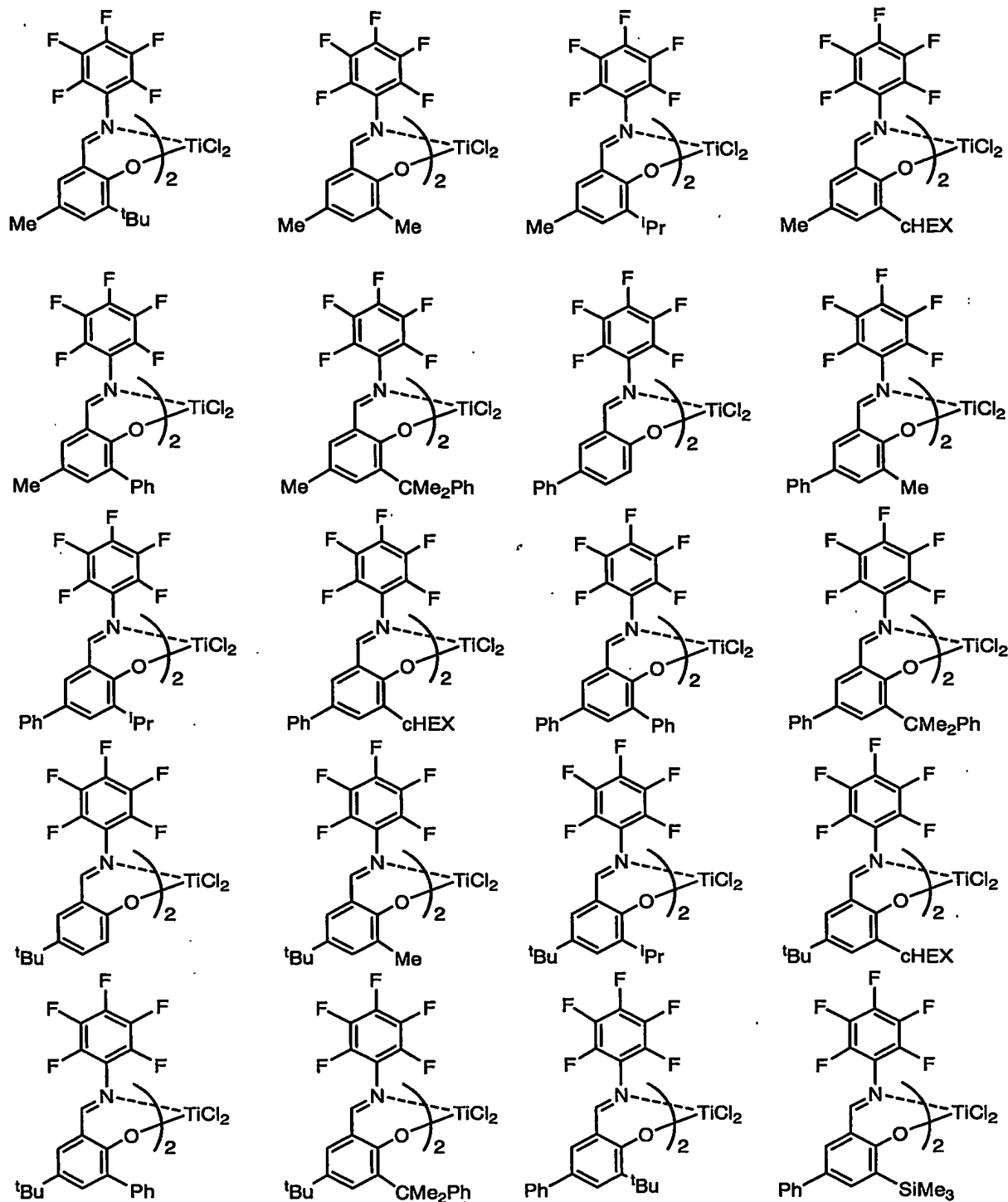
本発明の両末端官能性ポリマーは、周期律表第 4～5 族遷移金属を含有する化合物(A)を含むオレフィン重合触媒の存在下で、以下に詳述する工程を実施することにより効率良く得られる。

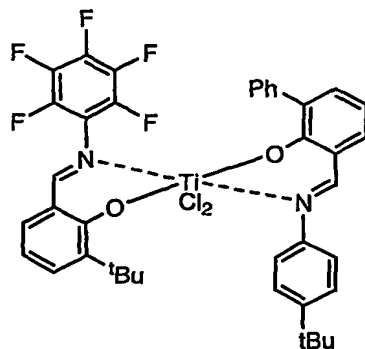
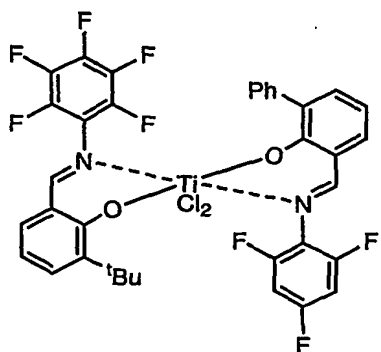
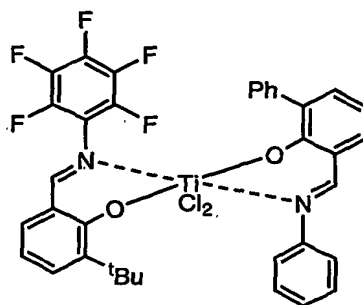
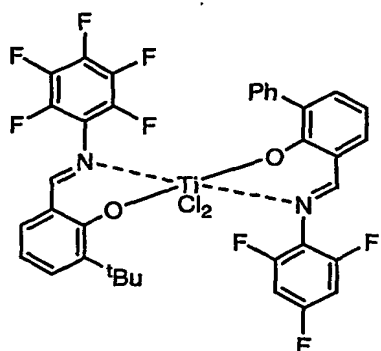
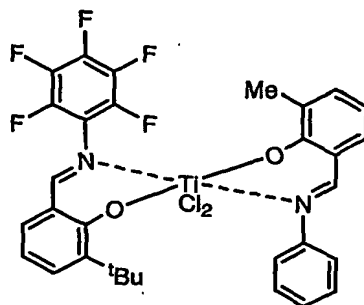
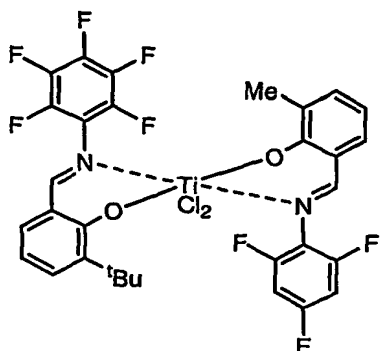
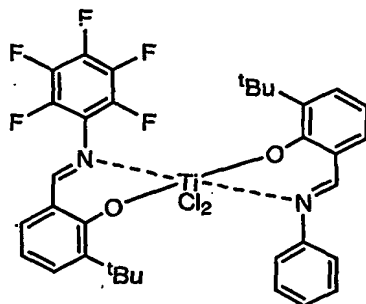
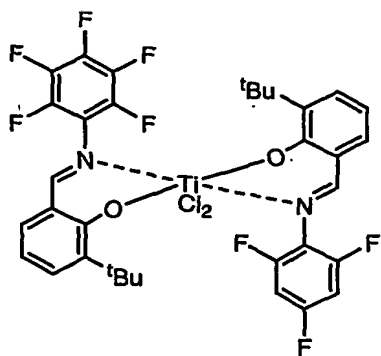
第 4～5 族遷移金属含有化合物(A)としては、本出願人によって出願され

た前記の特開 2003-40953 号公報に記載された遷移金属化合物を制限なく使用することができる。これらの遷移金属化合物の中で好ましい遷移金属化合物を以下に例示する。









本発明に係わる製造法においては、前記の第 4～5 族遷移金属含有化合物 (A) とともに有機アルミニウムオキシ化合物 (B) を用いることができる。有機アルミニウムオキシ化合物 (B) は、従来公知のアルミノキサンであってもよく、また

特開平 2-78687 号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

従来公知のアルミノキサンは、例えば下記のような方法によって製造することができ、通常炭化水素溶媒の溶液として得られる。

- 5 (1)吸着水を含有する化合物または結晶水を含有する塩類、例えば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して、吸着水または結晶水と有機アルミニウム化合物とを反応させる方法。
- 10 (2)ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水、氷または水蒸気を作用させる方法。

- (3)デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。
- 15

- アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物として具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ n-ブチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウムなどのトリ n-アルキルアルミニウム；トリスプロピルアルミニウム、トリスブチルアルミニウム、トリ sec-ブチルアルミニウム、トリ 2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリ分岐鎖アルキルアルミニウム；トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム；トリフェニルアルミニウム、トリトリルアルミニウムなどのトリアリールアルミニウム； $(i-C_4H_9)_xAl_y(C_5H_{10})_z$ (式中、x、y、zは正の数であり、 $z \geq 2x$ である。)など
- 20
- 25
- で表されるトリスプロピルアルミニウムなどのトリアルケニルアルミニウム等を例示することができるが、これらの中では、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、トリメチルアルミニウムが特に好ましい。また、上記の有機アルミニウム化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

本発明に係わる製造法においては、前記の第 4～5 族遷移金属含有化合物(A)と、有機アルミニウムオキシ化合物(B)、有機金属化合物、遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物、担体、および有機化合物から選ばれる少なくとも1種以上を共存させることも可能である。必要に応じて用いられる、これらの4種類の成分については、前記の特開 2003-40953 号公報に記載されたものが制限なく使用できる。

本発明の両末端官能性ポリオレフィン(F)は、第 4～5 族遷移金属含有化合物(A)を含むオレフィン重合触媒の存在下で、下記の工程 1、工程 2 および工程 3 をこの順番で実施した後、必要に応じて工程 3 を実施することによって得られる。

[工程 1] 下記一般式(II)で表わされる極性基含有オレフィン(C)を接触混合する工程。



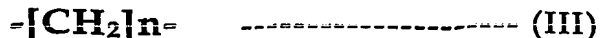
(上記式(II)中、Y'は酸素、硫黄、窒素、磷、ハロゲンのうち少なくとも1種類の元素を含有する基であり、Qは置換基を有していてもよいアルキレン基、カルボニル基、または2価の酸素であり、A および R は水素原子または置換基を有していてもよい炭化水素基を示す。A または R は Q と互いに結合して環を形成していてもよい。)

[工程 2] エチレンおよび炭素数 3～20 のオレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィン(D)を n 回 (n は 1 以上の整数)接触混合する工程。(ただし、n が 2 以上の整数である場合は、各回で用いるオレフィン(D)の種類または組成が異なる。)

[工程 3] 化学変換工程。

工程 1 において使用される、一般式(II)における Y'は酸素、硫黄、窒素、磷、およびハロゲンから選ばれる少なくとも1種類の元素を含有する基を示す。このような基としては、オキシ基；ペルオキシ基；ヒドロキシ基；ヒドロペルオキシ基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコシキ基；フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリーロキシ基；フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基；アセトキシ基；カルボニル基；

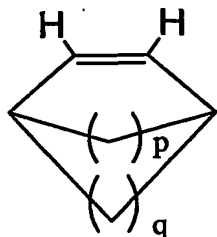
- シリロキシ、ポリロキシ、アルミノキシなどの第 13,14 族元素と酸素が結合した基;アミノ基;メチルアミノ、N-ベンジルアミノ、N-シクロヘキシルアミノ、等の N-モノ置換アミノ基、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジシクロヘキシルアミノ、ジベンジルアミノ、ピペリジノ、モルホリノなどの
- 5 N,N-ジ置換アルキルアミノ基;フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ、ジナフチルアミノ、メチルフェニルアミノなどのアリールアミノ基またはアルキルアリールアミノ基、;N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノ、N,N-ビス(トリエチルシリル)アミノ、N,N-ビス(t-ブチルジメチルシリル)アミノ等の N,N-ジシリル置換アミノ基;イミン、アミド、イミド、アンモニウム、ニトリル、スルホンアミドなどその他の
- 10 窒素含有基、メチルスルフォネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、p-トルエンスルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、トリイソブチルベンゼンスルフォネート、p-クロルベンゼンスルフォネート、ペンタフルオロベンゼンスルフォネートなどのスルフォネート基;メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンジルスルフィネート、p-トルエ
- 15 ンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基;アルキルチオ基;アリールチオ基;硫酸基;スルフィド基;ポリスルフィド基;チオラート基、燐を含む基としては、フェニルホスフィノ、メチルホスフィノ、エチルホスフィノ、ジフェニルホスフィノ、ジメチルホスフィノ、ジエチルホスフィノ、メチルフェニルホスフィノ、ジベンジルホスフィノ基
- 20 等のホスフィン類;ホスフィンオキシド類;ホスフィンスルフィド類、亜ホスフィン酸類、ハロゲンとしてはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素を例示できるが、これらの中では触媒を被毒しにくく、工程 2 終了後加水分解後に活性な水素を生成するシリロキシ基、アルミノキシ基、ポリロキシ基、N,N-ジシリル置換アミノ基が好ましい。
- 25 一般式(II)における Q は、置換基を有していてもよいアルキレン基、カルボニル基、または 2 価の酸素である。通常 Q は総炭素原子数 1~20 の置換基を有していてもよいアルキレン基である。このような要件を満たすアルキレン基の中では、下式(III)で表わされる直鎖状の無置換アルキレン基が好ましく用いられる。



[上記式(III)中、n は 1～15 の正の整数を示す。]

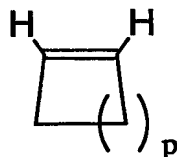
一般式(II)における A および R は、水素原子または置換基を有していてもよい炭化水素基を示す。また A または R は Q と互いに結合して環を形成して

5 いてもよい。このような要件を満たす構造の中では、下式 (IV) または (IV') で表されるシクロオレフィン類が好ましく用いられる。



----- (IV)

10



----- (IV')

15 [上記式(IV)および(IV')中、p は 1～10 の整数を示し、任意の位置で Y と結合している。q は 0～10 の整数で、0 の場合はモノシクロオレフィンである。]

工程 2 において使用される炭素原子数 3～20 の α -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの炭素原子数 3

20 ～20 の直鎖状または分岐状の α -オレフィン；シクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-メチル 1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレンなどの炭素原子数 3～20 の環状オレフィン；また、炭素原子数 3～20 のオレフィンとして、ビニルシクロヘキサン、ジエンまたはポリエンなども挙げられる。さらにオレフィンとして、芳香族ビ

25 ニル化合物、例えばスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、o,p-ジメチルスチレン、o-エチルスチレン、m-エチルスチレン、p-エチルスチレンなどのモノもしくはポリアルキルスチレン；および 3-フェニルプロピレン、4-フェニルブテン、 α -メチルスチレンなどが挙げられる。これらのオレフィンの分

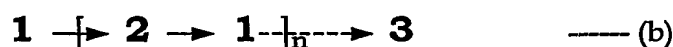
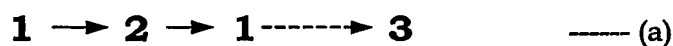
子中には酸素原子、窒素原子や珪素原子等のヘテロ原子が含まれていてもよい。さらに前記のオレフィンは、単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

以下本発明の両末端官能性ポリオレフィン(F)の製造方法を具体的に述べる。

前記工程1~2、および必要に応じて工程3からなる操作を工程1、工程2、工程1、および必要に応じて工程3をこの順番で実施することによって、本発明の両末端官能性ポリオレフィン(F)を効率良く製造できる。

また、両末端官能性ポリオレフィン(F)製造する際に、[工程1]で使用する極性基含有オレフィン(C)を、一回目と二回目で異なる種類とする(例えば、一般式(II)で表わされる極性基含有オレフィン(C)中のY'が酸素原子のものと、窒素原子のものを使用する)と生成する両末端官能性ポリオレフィンの二つの基、XとYは相互に異なる両末端官能性ポリオレフィンとすることが可能となる。

なお、上記の製造法(すなわち、工程1、工程2、工程1を順次この順番で実施後、必要に応じて工程3を実施)を模式的に以下スキーム(a)のように表記した場合、下記スキーム(b)を実施した場合は、重合鎖Pの両末端に官能

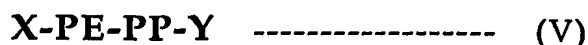


(nは2以上の整数)

性基が導入されていると同時に、重合鎖(P)の側鎖部分にも官能性基が導入された両末端官能性ポリオレフィンが製造されることに注目すべきである。すなわち、n=2であれば、両末端に加えて重合鎖の側鎖部分に一つ官能性基が導入された両末端官能性ポリオレフィンが製造でき、n=k(kは2以上の整数)とした場合は、両末端に加えて重合鎖の側鎖部分に(k-1)個の官能性基が導入されるのである。本発明の両末端官能性ポリオレフィンは、このような多官能性ポリオレフィンも包含するものである。

さらに、両末端官能性ポリオレフィン(F)製造する際に、[工程2]で使用するオレフィン(D)を、一回目と二回目で異なる種類または組成とすると、一般式

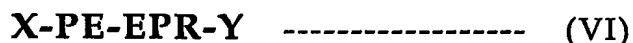
(I)で表わされる末端官能性ポリオレフィン(F)中の重合鎖(P)を、分子量が制御された二種類のオレフィン連鎖から構成されるブロックタイプとすることができる。(なお、本発明に係わる工程 2 において「種類または組成が異なる」とは、種類のみが異なる場合、組成が異なる場合のみならず、種類も組成も異なる場合も包含する表記である。)例えば、工程 2 における一回目の接触で使用するオレフィン(D)をエチレンとし、工程 2 における二回目の接触で使用するオレフィン(D)をプロピレンとした場合、得られる両末端官能性ポリオレフィン(5)は次式(V)で表わされる。



- 10 [式(V)中、X および Y は式(I)の定義に同一であり、PE はポリエチレン鎖、PP はポリプロピレン鎖を示す。]

工程 2 における一回目のオレフィンとの接触で使用するオレフィン(D)をエチレンとし、二回目の工程 2 で使用するオレフィン(D)をエチレンとプロピレンとした場合、得られる両末端官能性ポリオレフィン(15)は次式(VI)で表わされる両末端

- 官能性ブロックポリマーとなる。



[式(VI)中、X および Y は式(I)の定義に同一であり、PE はポリエチレン鎖、EPR はエチレン/ポリプロピレン共重合体連鎖を示す。]

- 20 必要に応じて行われる工程 3 は加水分解、酸化、還元、求核置換などの反応により、前記一般式(II)における基(Y')を他の基に変換する工程である。例えば本願明細書実施例 1 においては、加水分解反応を採用し、Y'; Me₃SiO-基を他の基(水酸基)に変換しているが、この化学変換に何ら限定されるものではない。

- 25 本発明では、重合は溶解重合、懸濁重合などの液相重合法または気相重合法のいずれにおいても実施できる。

液相重合法において用いられる不活性炭化水素媒体として具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素;シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素;ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水

素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素またはこれらの混合物などを挙げることができ、オレフィン自身を溶媒として用いることもできる。

前記の触媒の存在下で、本発明に係わる両末端官能性ポリオレフィンを製造する場合、通常は工程 1 および工程 2 からなる操作は、各工程での生成物を単離することなく実施される。また、通常前記触媒は最初の工程 1 を開始する際に一括チャージされる。第 4～5 族遷移金属化合物(A)は、反応容積 1 リットル当り、通常 10^{-12} ～1 モル、好ましくは 10^{-10} ～ 10^{-1} モルになるような量で用いられる。有機アルミニウムオキシ化合物(B)は、成分(B)中のアルミニウム原子と、遷移金属化合物(A)中の遷移金属原子(M)とのモル比(A1/M)が、通常 10～500,000、好ましくは 50～100,000 となるような量で用いられる。

その他の任意成分としての有機金属化合物、遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物、担体、有機化合物を併用する場合は、その使用量は前記の特開平 11-315109 号公報に記載された量が仕込まれる。

15 工程 1 は、通常 $-20\sim 50^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0\sim 25^{\circ}\text{C}$ 下で、1～300 分、好ましくは 20～200 分接触させることによって完結させることができる。

また工程 2 においては、通常 $-20\sim 75^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-10\sim 50^{\circ}\text{C}$ 下で、1～600 分、好ましくは 5～180 分接触させて重合反応を進める。工程 2 における圧力は、通常常圧～ $100\text{kg}/\text{cm}^2$ 、好ましくは常圧～ $50\text{kg}/\text{cm}^2$ の条件下であり、20 重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法によっても行なうことができる。さらに重合を反応条件の異なる二段以上に分けて行なうことも可能である。

本発明の両末端官能性ポリオレフィンは様々な用途に展開できる。例えば、高分子量添加剤および相溶化剤などへの応用、ポリマーの相溶化剤、改質剤として有用なジブロックコポリマーおよび上記用途に加えて熱可塑性エラストマーとしても有用なトリブロックコポリマーの前駆体、樹脂の塗装性、接着性などを改良する表面改質剤、マクロモノマーとして櫛形、星型などの特異構造ポリマーの原料に用い、オイルの粘度調節剤などへの応用が可能である。

本発明に係わる製造法の任意要件として構成される工程 3 の加水分解工

程では、通常加水分解剤として水、アルコールが用いられ、酸性または塩基性条件下で行われる。また有機溶媒の存在下、2相系で行ったり、スチームを用いてガス相で行うことも可能である。通常、0～800℃、1分から24時間の条件が採用される。

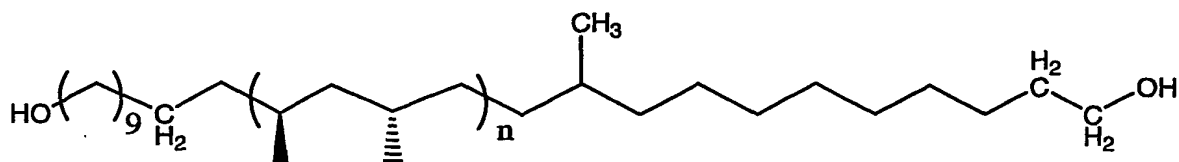
- 5 以下、実施例に基づき本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例で得られたポリマーの構造は、NMR(FT; 270 MHz:¹H; 67.5 MHz:¹³C)、DSC、高温 GPC 等を用いて決定した。

【実施例 1】

- 10 十分に窒素置換した内容積 500mL のガラス製反応器にトルエン 250mL、メチルアルミノキサンをアルミニウム原子換算で 7.95 mmol 装入した。ここに、 $\text{Me}_3\text{SiO}-(\text{CH}_2)_9\text{CH}=\text{CH}_2$ を 20.9 mg (0.0862 mmol) トルエン溶液として加えた。チタニウム錯体ビス[N-(3-t-ブチルサリシリデン)-2,3,4,5,6-ペンタフルオロアニリナート]チタニウムジクロリド 69.8 mg (ジエチルエーテルを含む、0.0795
- 15 mmol) のトルエン溶液を加え、25℃で 5 分間反応させた後、反応溶液を 0℃に冷却した。その後、常圧のプロピレン(ガス流量 100L/h)を反応器の底から吹き込み、0℃で 90 分間反応させた後、プロピレンの供給を停止し、窒素(ガス流量 50 L/h)を流しながら反応溶液を室温まで温めた。ここに、 $\text{Me}_3\text{SiO}-(\text{CH}_2)_9\text{CH}=\text{CH}_2$ を 113.3 mg (0.4673 mmol) トルエン溶液として加
- 20 え、1 時間反応させた後、メタノールを添加することにより重合を停止した。重合停止後、反応物を少量の塩酸を含む 600mL のメタノール中に投入してポリマーを全量析出させ、濾過によりポリマーを回収した。ポリマーを 80℃、10 時間で減圧乾燥した後、重合体を 0.317g 得た。チタニウム 1 mmol 当たりの重合活性は 2.65 g、重合体の重量平均分子量(Mw) 10,280、重量平均分子量と数平均分子量(Mn)との比は 1.08、DSC による溶融ピークの温度は
- 25 143.0 °Cであった。また、このポリマーの ¹H NMR スペクトル(FT, 270 MHz, in C₂D₂Cl₄, at 120 °C)において、3.64 ppm 付近に OH 基の隣りのメチレン基に相当するトリプレットが現れた。このトリプレットとポリマーの主鎖ピークの和の比は 2:681 であり、GPC による数平均分子量(Mn)が 9,560 であることとあわせて

1本のポリマー鎖あたり2個の官能基が導入されていることが分かる。 ^{13}C NMRスペクトル(FT, 67.5 MHz, in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, at 120 °C)においては、62.9 ppmにOH基の隣りのメチレン基に相当するシグナルが現れた。未反応開始および停止末端のイソペンチル基、イソブチル基に相当する22.5-24.0 ppmのピークおよびn-プロピル基に由来するピーク(14 ppm付近)はほとんど現れなかった。以上から両末端官能性のシンジオタクティックポリプロピレンが合成されたことが分かる。

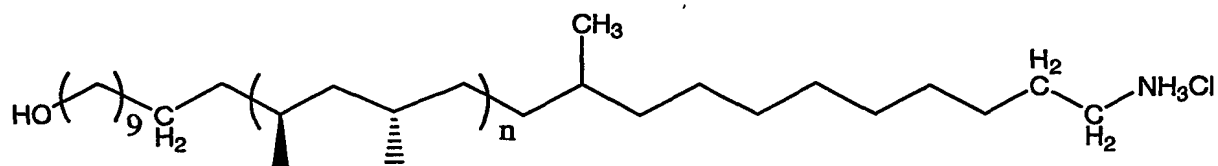
5 およびn-プロピル基に由来するピーク(14 ppm 付近)はほとんど現れなかった。以上から両末端官能性のシンジオタクティックポリプロピレンが合成されたことが分かる。



【实施例 2】

十分に窒素置換した内容積 500mL のガラス製反応器にトルエン 250mL、メチルアルミノキサンをアルミニウム原子換算で 10.1 mmol 装入した。反応溶液を 0℃ に冷却した後に、 $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-(\text{CH}_2)_9-\text{CH}=\text{CH}_2$ を 33.3 mg (0.106 mmol) トルエン溶液として加えた。ここにチタニウム錯体ビス[N-(3-*t*-ブチルサリシリデン)-2,3,4,5,6-ペンタフルオロアニリナート]チタニウムジクロリド 88.5 mg (ジエチルエーテルを含む、0.101 mmol) のトルエン溶液 (10mL) を加え、0℃ で 120 分間反応させた。その後、常圧のプロピレン (ガス流量 100L/h) を反応器の底から吹き込み、0℃ で 120 分間反応させた後、プロピレンの供給を停止し、窒素 (ガス流量 50 L/h) を流しながら反応溶液を室温まで温めた。ここに、 $\text{Me}_3\text{SiO}-(\text{CH}_2)_9\text{CH}=\text{CH}_2$ を 126.3 mg (0.521 mmol) トルエン溶液として加え、1 時間反応させた後、メタノールを添加することにより重合を停止した。重合停止後、反応物を少量の塩酸を含む 600mL のメタノール中に投入してポリマーを全量析出させ、濾過によりポリマーを回収した。ポリマーを 80℃、10 時間で減圧乾燥した後、重合体を 0.254g 得た。チタニウム 1 mmol 当たりの重合活性は 1.59 g であった。また、このポリマーの ^1H NMR スペクトル (FT, 270 MHz, in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, at 120 °C) において、3 ppm 付近に NH_3Cl 基の隣りのメチレン基に相当するブロードなピークが、3.64 ppm 付近に OH 基の隣りのメチ

レン基に相当するトリプレットが積分比 2:2 で現れた。以上から下式のポリマーの構造が確認された。



5 産業上の利用可能性

両末端位に極性官能基を持つポリオレフィンは、これそのもので、あるいは更なる変性処理を行うことによって、種々の用途で有用である。

10

15

20

25

請求の範囲

1.

下記一般式(I)で表わされ、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で
 5 求められる分子量分布(Mw/Mn)が 1.0~1.5 であることを特徴とする両末端
 官能性ポリオレフィン。



[上記式(I)において、X および Y は、酸素、硫黄、窒素、燐、およびハロゲンか
 ら選ばれる少なくとも 1 種類の元素を含有する基であり、X と Y は相互に同一
 10 でも異なっているとしてもよく、P は炭素原子及び水素原子のみから構成されるオレ
 フィンを主成分とする連鎖を示し、P の両末端にそれぞれ X と Y が結合してい
 る。]

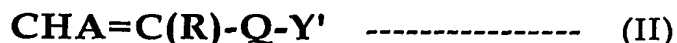
2.

重合鎖 P が、エチレンおよび炭素数 3~20 のオレフィンから選ばれる少なく
 15 とも 1 種のオレフィン単位から構成されることを特徴とする請求の範囲第 1 項に
 記載の両末端官能性ポリオレフィン。

3.

第 4~5 族遷移金属含有化合物(A)を含むオレフィン重合触媒の存在下で、
 下記の工程 1、工程 2 および工程 1 をこの順番で実施した後、必要に応じて
 20 工程 3 を実施することによって得られる請求の範囲第 1 項または第 2 項に記
 載の両末端官能性ポリオレフィン。

[工程 1] 下記一般式(II)で表わされる極性基含有オレフィン(C)を接触混合
 する工程。



25 (上記式(II)中、Y'は酸素、硫黄、窒素、燐、ハロゲンのうち少なくと
 も 1 種類の元素を含有する基であり、Q は置換基を有していてもよい
 アルキレン基、カルボニル基、または 2 価の酸素であり、A および R
 は水素原子または置換基を有していてもよい炭化水素基を示す。A
 または R は Q と互いに結合して環を形成していてもよい。)

[工程 2] エチレンおよび炭素数 3~20 のオレフィンから選ばれる少なくとも 1 種のオレフィン(D)を n 回 (n は 1 以上の整数)接触混合する工程。
(ただし、n が 2 以上の整数である場合は、各回で用いるオレフィン (D)の種類または組成が異なる。)

5 [工程 3] 化学変換工程。

10

15

20

25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/012792

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08F8/00, C08F4/64

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C08F8/00-8/50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2-36204 A (Kaneka Corp.), 06 February, 1990 (06.02.90), Claims; page 2, lower right column (Family: none)	1-3
X	JP 64-11102 A (Kaneka Corp.), 13 January, 1989 (13.01.89), Claims; page 4, lower right column to page 5, upper right column (Family: none)	1-3
X	JP 63-218704 A (Nippon Paint Co., Ltd.), 12 September, 1988 (12.09.88), Claims; page 2, upper left column, lower left column (Family: none)	1-3

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>		<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
---	--	---

Date of the actual completion of the international search
30 November, 2004 (30.11.04)

Date of mailing of the international search report
14 December, 2004 (14.12.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08F8/00、C08F4/64

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08F8/00-8/50

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 2-36204 A (鐘淵化学工業株式会社) 1990.02.06、特許請求の範囲、第2頁右下欄 (ファミリーなし)	1-3
X	J P 64-11102 A (鐘淵化学工業株式会社) 1989.01.13、特許請求の範囲、第4頁右下欄-第5頁右 上欄、(ファミリーなし)	1-3
X	J P 63-218704 A (日本ペイント株式会社) 1988.09.12、特許請求の範囲、第2頁左上欄、第2頁左	1-3

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30.11.2004

国際調査報告の発送日

14.12.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 邦彦

4 J

8215

電話番号 03-3581-1101 内線 6825

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	下欄、 (ファミリーなし)	